

(translation)

(19) THE KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE(KR)

(12) Korean Patent Laid-Open(A)

(11) Korean Patent laid-open No.: 98-25282

(43) Korean utility model laid-open date: July 6, 1998

(21) Application No.: Korean Patent Application No. 98-12660

(24) Filing Date: April 9, 1998

(71) Applicant: LG Chemical Ltd.

(72) Inventor: Bun-Yeoul Lee, Jae-Seung Oh

△ rec. entry

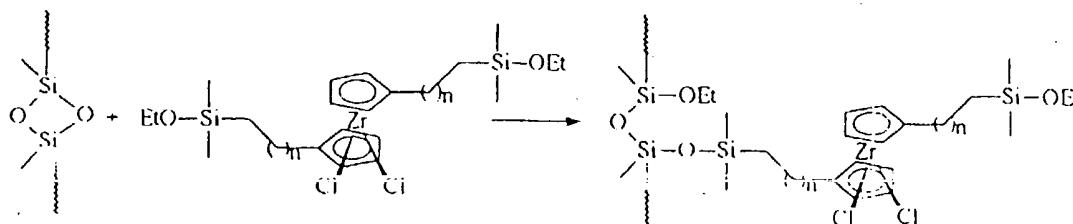
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SUPPORTED METALLOCENE CATALYST AND OLEFIN POLYMERIZATION PROCESS USING THE SAME

ABSTRACT

Disclosed is a method for manufacturing, without the use of surface OH groups, a supported metallocene catalyst by reacting metallocene compounds having an alkoxy silane group with highly reactive siloxane groups, which are produced when supports are dried as in Reaction Formula 4 at a high temperature.

By using this method, supports having a much lower amount of surface hydroxyl groups could be used in order to eliminate the various side reactions caused by hydroxyl groups.

<Reaction Formula 4>



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 4/18

(11) 공개번호 특1998-025282
(43) 공개일자 1998년07월06일

(21) 출원번호 특1998-012660
(22) 출원일자 1998년04월09일

(71) 출원인 주식회사 엘지화학 성재갑
서울특별시 영등포구 여의도동 20 엘지트윈타워

(72) 발명자 이분열
대전광역시 유성구 도룡동 L G 아파트 8-205

오재승
대전광역시 유성구 도룡동 타운하우스 107

(74) 대리인 김성기, 송병복

심사청구 : 없음

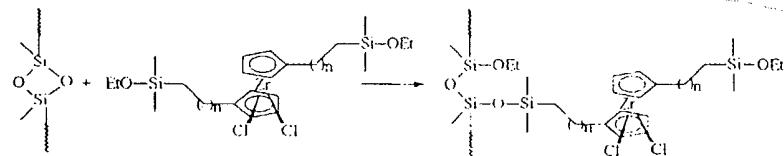
(54) 메탈로센 담지 촉매 및 이를 이용한 올레핀 중합 방법

요약

본 발명은 알록시 실란기를 가지고 있는 메탈로센 촉매를 담지하는데 있어서 표면의 OH기를 이용하는 것이 아니라 반응식 4와 같이 고온에서 건조할 때 생성된 반응성이 큰 실록산기를 이용하여 담지함을 특징으로 한다.

이 방법을 이용하면 표면의 하이드록실기 양이 극히 작은 담체를 이용할 수 있고 이로 인해 하이드록실기로 인해 발생하는 다양한 부반응을 제거할 수 있다.

반응식 4



대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실리카 표면의 하이드록실기와 촉매의 활성도와의 관계를 도시한 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 알록시 실란기를 리간드의 한 부분에 가지고 있는 메탈로센 촉매를 반응성이 큰 실록산기를 표면에 가지고 있는 담체와 반응시켜 담지 촉매를 제조하는 방법과 이를 이용한 올레핀 중합 방법에 관한 것이다.

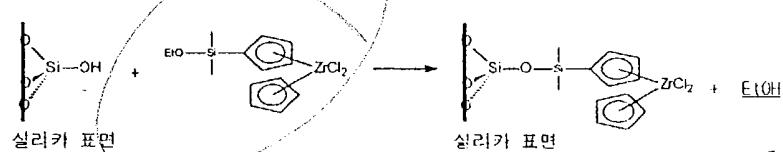
1976년 독일의 카민스키교수가 트리에틸알루미늄을 부분 가수 분해하여 얻은 메틸알루미늄(MAO) 화합물을 조촉매로 사용하고 자르코노센디클로라이드 화합물을 촉매로 사용하여 올레핀 중합에 사용할 수 있음을 보고하였다 (A. Anderson, J. G. Corde, J. Herwing, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, and Vollmer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15, 630, 1976). 이 균일계 촉매는 기존의 지글러-나타 촉매가 구현할 수 없는 독특한 중합 특성을 보여 준다. 즉, 생성된 중합체의 분자량 분포가 좁고, 공중합이 용이하고 또한 제 2 단량체의 분포가 균일하다. 단순히 촉매의 리간드만 변화시켜 분자량이나 공중합 정도를 자유롭게 변화시킬 수 있을뿐 아니라 촉매의 분자 대칭성에 따라 중합체의 입체 선택성을 조절할 수 있다. 이러한 독특한 성질들은 기존의 지글러-나타 촉매로 얻을 수 없었던 새로운 고분자를 합성하는 길을 열어 주었고 더 나아가 고객이 요구하는 물성대로 수지를 제조할 수 있는 길도 열어 주었다. 이러한 이

유도 이 특례에 대한 연구가 활동이 이루어지고 있다.

폴리에틸렌을 생산하는 공정은 고압 공정, 용액 공정, 슬러리 공정, 기상 공정으로 분류할 수 있다. 이러한 공정을 그대로 사용하고 촉매만 메탈로센 촉매로 대치하고자 하는 노력이 이루어지고 있다. 기상 공정이나 슬러리 공정에서는 반응기의 단위 용적당 생산량을 증대시키기 위해서 중합체의 입자 형상이나 겉보기 밀도를 조절해야 하고 지속적인 운전을 위해서 중합체가 반응기의 벽면에 달라붙는 파울링 문제를 해결해야 한다. 겉보기 밀도를 증가시키고 파울링 문제를 해결하기 위해서 촉매를 고체 담체에 담지시켜 사용하여 왔다. 이러한 이유로 메탈로센 촉매를 적당한 고체 담체에 담지하려는 노력이 다양하게 이루어졌다.

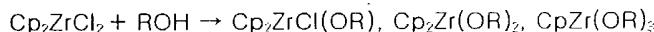
메탈로센 촉매를 담지하는 방법 중의 하나는 알록시 실란기와 같은 작용기를 리간드의 한 부분에 가지고 있는 메탈로센 화합물을 합성하여 이 작용기를 이용하여 실리카의 OH기와 화학 결합시켜 담지하는 것이다.(R. Jackson, J. Ruddlesden., and D. J. Thompson, J. Organomet. Chem. 125 (1997), 57; B. L. Booth, G. C. Ofumme, C. Stacey, and P. J. T. Tait, J. Organomet. Chem. 315 (1986), 145; 유럽 특허 293815호). 이 경우 모두 아래 반응식 1과 같은 반응에 따라 실리카의 OH기를 이용한다고 명시하고 있다. 유럽 특허 293815호의 5쪽 11에서 15줄을 보면 담체로서 표면의 하이드록실기 양이 0.5~50 mmol/g, 특히 1~20 mmol/g, 더 바람직하게는 1.5~10 mmol/g 가지고 있는 것을 사용한다고 기술하고 있다.

반응식 1



그러나 이렇게 표면의 OH기를 이용하여 담지할 때 다음과 같은 여러 가지 부반응이 수반될 수 있다(D. J. Cardin, M. F. Lappert, and C. L. Raston, Chemistry of Organo-Zirconium and-Hafnium Compounds, John Wiley Song 1986, 96쪽).

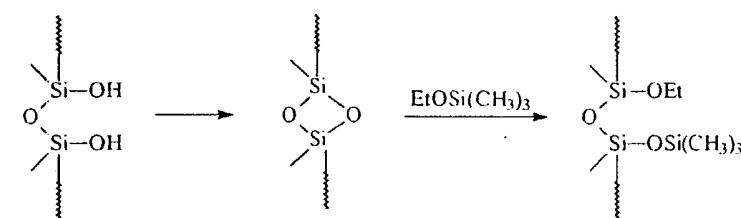
반응식 2



이러한 반응이 담지체 표면의 OH기와 담지하는 메탈로센 촉매와도 일어날 가능성이 충분히 있다. 이러한 부반응에 의해 담지된 것은 종합 반응할 때 조촉매인 알루미녹산에 의해 용해되어 나올 가능성이 있어 공정상 문제를 야기할 수 있고 또한 이러한 반응에 의해 생성된 변질된 촉매로부터 얻어진 고분자와 다른 중합 특성을 보여 균일계 촉매로 얻을 수 있는 장점을 잃어버릴 수도 있다.

본 발명은 표면에 OH기가 적게 있는 담체를 이용함에 의해 여러 가지 부반응을 감소시킨 담지 방법에 관한 것이다. 실리카를 고온에서 건조하면 표면의 하이드록실기가 물로 제거되면서 아래 반응식 3과 같은 실록산기가 생성된다. 건조 온도가 200~500 °C인 경우는 쉽게 제거될 수 있는 하이드록실기가 물로 가역적으로 제거되어 반응성이 낮은 실록산기가 생성되나 건조 온도가 600 °C 이상일 경우는 제거되기 어려운 하이드록실기가 강제적으로 물로 제거되면서 링 스트레인이나 크고 반응성이 매우 큰 실록산기도 생성된다는 사실이 보고되었다(I.-S. Chuang and G. E. Maciel, Journal of American Chemical Society, 1996, vol. 118, 401). 이와 같이 600 °C 이상에서 건조되어 생성된 반응성이 큰 실록산기는 아래 반응식 3과 같이 알록시 실란기와 반응한다는 것이 보고 되었다(J. Blumel, Journal of American Chemical Society, 1995 vol. 117, 2112; L. H. Dubois, Journal of American Chemical Society, 1993, vol. 115, 1190).

반응식 3

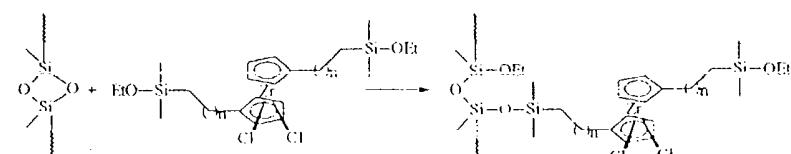


발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 알록시 실란기를 가지고 있는 메탈로센 촉매를 담지하는데 있어서 표면의 OH기를 이용하는 것이 아니라 반응식 4와 같이 고온에서 건조할 때 생성된 반응성이 큰 실록산기를 이용하여 담지함을 특징으로 한다.

이 방법을 이용하면 표면의 하이드록실기 양이 극히 작은 담체를 이용할 수 있고 이로 인해 하이드록실기로 인해 발생하는 다양한 부반응을 제거할 수 있다.

반응식 4

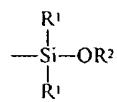


발명의 구성 및 작용

본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 사용할 수 있는 알록시 실란기는 가지고 있는 촉매는 일반적으로 다음과 같다. 올레핀 종합에 활성 을 보이는 하기 (일반식 2) 또는 (일반식 3)으로 이루어진 화합물에서 R^3 , R^4 , B 중에 있는 수소 라디칼이 적어도 하나 이상 하기 (일반식 1)과 같은 라디칼로 치환된 화합물이다.

일반식 1

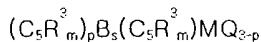


여기서,

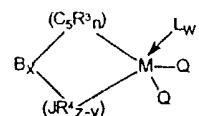
R^1 는 수소 라디칼, 탄소수 1에서 20개로 구성된 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼, 또는 할로겐 라디칼, 탄소수 1~20개로 구성된 알록시 라디칼이고,

R^2 는 탄소수 1에서 20개로 구성된 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼이다.

일반식 2



일반식 3



여기서 M은 IVB 전이금속이고, $(C_5R^3_m)$ 과 $(C_5R^3_n)$ 은 각각의 R^3 이 같거나 다른 수소 라디칼, 탄소수 1~20개로 이루어진 알킬 라디칼, 알케닐 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼, 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이거나 또는 이웃하는 두 탄소원자가 하이드로카빌 라디칼에 의해 연결되어 4~8 각의 고리를 만든 싸이클로펜타디에닐 또는 치환된 싸이클로펜타디에닐 리간드이고,

B는 탄소수 1~4로 구성된 알킬렌 라디칼, 디알킬실리콘 또는 게르마늄, 알킬 포스핀 또는 아민으로 구성된 두 개의 싸이클로펜타디에닐 리간드 또는 싸이클로펜타디에닐 리간드와 JR^4z-y 를 공유 결합에 의해 묶어주는 다리이고,

R^4 는 하이드로겐 라디칼, 탄소수 1~20개로 이루어진 알킬 라디칼, 알케닐 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼이고,

J는 VA족 원소이거나 VIA족 원소이고,

Q는 각각 같거나 다른 할로겐 라디칼이거나, 탄소수 1~20개로 이루어진 알킬 라디칼, 알케닐 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼이거나 또는 탄소수 1~20개로 구성된 알킬리텐 라디칼이고,

L은 루이스 염기이다.

s는 0이거나 1이고 p는 0, 1, 또는 2이다.

p가 0이면 s는 0이어야하고, s가 1일 때 m은 4이고, s가 0이면 m은 50이다.

z는 J의 원자가수로 VA족 원소에 대해서는 3이고 VIA족 원소에 대해서는 2이다. x는 0이거나 1이다. x가 0이면 n은 50이고 y는 10이고 w는 0보다 크다. s가 1이면 y는 20이고 w는 0이다.

본 발명에 쓰일 수 있는 메탈로센 촉매의 대표적인 것들의 분자구조를 예시하면 다음 표 1과 같다. 그러나 이 것으로 한정되는 것은 아니다. 여기서 X는 에톡시는 또는 메톡시이고 n은 1~2001 가능하다.

이러한 알록시 실란기가 있는 메탈로센 촉매는 R. Jackson 등(R. Jackson, J. Ruddlesden, and D. J. Thompson, R. Whelan, J. Organomet. Chem. 125 (1997), 57; B. L. Booth, G. C. Ofunne, C. Stacey, and P. J. T. Tait, J. Organomet. Chem. 315 (1986), 145; 유럽 특허 293815호)에 의해 보고된 바와 같이 알록시 실란기를 가지고 있는 싸이클로펜타디에닐 리간드를 먼저 합성하여 지르코늄 금속을 붙여 합성할 수 있으나, 좀 더 용이하게는 이미 널리 알려진 알케닐 또는 알ки닐기를 가지고 있는 메탈로센 화합물로부터 하이드로실레이션 반응에서 합성할 수 있다.

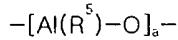
본 발명에 사용되는 담체로는 고온에서 건조되어 표면에 반응성이 큰 실록산기를 가지고 있는 것을 사용한다. 구체적으로, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , $BaSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염 성분이 함유될 수 있다. 본 발명의 가장 특징은 이러한 담체를 고온에서 강압 건조 또는 건조된 공기, 질소, 불활성 기체를 흘려주면서 건조하여 담체 표면의 물과 OH기를 제거하여 표면에 반응성이 큰 실록산기를 가지고 있는 것을 이용하는 것이다. 건조 온도는 600 °C 이상이 바람직하다. 표면의 OH기의 양은 되도록 적을수록 좋으나 모든 OH기를 제거하는 것은 현실적으로 어렵다. OH기의 양이 0.5 mmol/g 이하가 바람직하다. 표면의 OH기의 양은 건조 온도, 건조 시간, 건조 방법 등에 의해 조절할 수 있다. 건조 후에 잔존하는 약간의 OH기의 부반응을 줄이기 위해 담지에 참여하는 반응성이 큰 실록산기는 보존하면서 이 OH기를 화학적으로 제거한 담체를 이용할 수 있다.

상기한 촉매와 담체를 반응시켜 담지 촉매를 제조한다. 이때 용매로는 헥산, 펜tan과 같은 지방족 탄화 수소 용매, 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로에탄과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매, 디에틸에테르, THF와 같은 에테르계 용매, 에세톤, 에틸아세테이트 등 대부분의 유기 용매가 쓰일 수 있으

나, 엑산, 앵단, 툴루엔, 니클도도메단이 가장 적설이나, 풍매 없이 섭씨시계 만능시킬 수도 있다. 만능 온도는 섭씨 영하 30 도에서 영상 150도까지 가능하나 상온 내지 섭씨 100도가 바람직하다. 반응시킨 담자축매는 반응 용매를 여과하거나 강암 증류시켜 제거하여 그대로 사용할 수 있고 필요하면 툴루엔으로 속실레 필터하여 사용할 수 있다.

이렇게 제조한 담지 촉매를 하기 일반식 4, 일반식 5 또는 일반식 6으로 나타내는 화합물 각각과 혼합하여, 또는 이들의 혼합물과 함께 조촉매로 사용하여 올레핀의 중합에 이용할 수 있다.

일반식 4



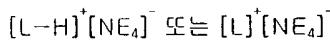
여기서 R^5 는 할로겐 라디칼, 탄소수 1 대지 20의 하이드로카빌 라디칼 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 대지 20의 하이드로카빌 라디칼이고 각각의 R^5 가 같거나 다를 수 있다. a 는 20이상의 정수이다. 이 화합물은 선형, 원형 또는 망사형으로 존재 가능하다.

일반식 5



여기서 N 은 알루미늄 보론이고, R^i 는 상기 (일반식 5)에서 정의한 바와 같고, 3개의 R^i 는 각각 같거나 다를 수 있다.

일반식 6



여기에서 L은 중성 또는 양이온성 루이스 산이고 H는 수소 원자이며 N은 주기율표 상의 13족의 원소, 예를 들면 알루미늄과 보론이고, E는 탄소수 6 내지 20의 아릴 라디칼로 할로겐 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌, 알콕시, 페녹시 라디칼, 질소, 인, 황 및 산소 원자를 포함하는 탄소수 1~20의 하이드로카빌 라디칼 등이 1개 이상 치환된 것이고, 4개의 E는 서로 같거나 다를 수 있다.

상기 (일반식 4)로 나타내지는 화합물의 예는 메틸알루미녹산, 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산, 부틸알루미녹산 등이 있다. 상기 (일반식 5)의 알킬 금속 화합물의 예로는 트리에틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 에틸디에틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄에톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리에틸보론, 트리에틸보론, 트리이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함된다. (일반식 6)의 화합물의 예로는 트리에틸암모니움테트라페닐보론, 트리부틸암모니움테트라페닐보론, 트리에틸암모니움테트라페닐보론, 트리프로필암모니움테트라페닐보론, 트리에틸암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리에틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론, 디에틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라페닐알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디에틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리에틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리에틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, 디에틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리페닐카보니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론 등이 있다.

상기한 당시 촉매와 조촉매를 사용하여 올레핀계 중합체를 제조할 때 사용되는 용매는 탄소수 5 대지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥сан, 험탄, 노난, 데칸 및 이들의 이성질체와 툴루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화 수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화 수소 용매가 각각 사용될 수 있고, 이들을 둘 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

상기 담지 축매와 조축매를 사용하여 중합 가능한 울레핀계 단량체의 예로는 에틸렌, 알파 울레핀, 사이클릭 울레핀 등이 있으며, 이중 결합을 2개 이상 가지고 있는 디엔 울레핀계 단량체 또는 트리엔 울레핀계 단량체 등도 중합 가능하다.

상기 단량체의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부틸, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥산데센, 1-아이코센, 노보넨, 노보나디엔, 에틸리덴노보넨, 비닐노보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-펜타디엔, 1,6-헥사디엔, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 3-클로로메틸스티렌 등이 있으며 이를 단량체를 1종 이상 혼합하여 공중합할 수 있다.

충돌을 25 내지 500 °C 범위의 온도 및 40 내지 800 psig 범위의 압력에서 수행하며, 에탈로센 올수의 1 내

시 30000 배 올수의 조축매를 점가하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 촉매, 조축매, 용매 및 단량체의 접촉 순서 및 투입 순서는 특별히 제한되지 않는다. 즉, 상기 담지 촉매와 조축매를 동시에 혼탁 용매에 투입하여 중합할 수도 있고 활성화 반응 내지 예비 중합 후 본 중합을 실시할 수도 있다. 예비 중합체는 촉매와 조축매와 용매를 주입한 후 올레핀 존재하에 적당한 온도와 압력에서 교반한 후 필터하거나 디겐트하여 얻을 수 있다. 활성화 반응체는 올레핀 없이 예비 중합과 같은 방법으로 얻을 수 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 예시하지만 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

촉매 제조 및 중합에 필요한 유기 시약과 용매는 Aldrich 사와 Merck 사에서 구입하여 표준 방법으로 정제하였으며, 에틸렌은 Applied Gas Technology 사의 고순도 제품을 구입하여 수분 및 산소 여과 장치를 통과시킨 후 중합하였으며, 촉매 합성, 담지 및 중합의 모든 단계에서 공기와 수분의 접촉을 차단하여 실험의 재현성을 높였다. 중합된 고분자의 분자량은 고온 겔침투 크로마토그라피법(GPC : Gel Permeation Chromatography)으로 측정하였다. 굴절률과 정도를 동시에 측정할 수 있는 농도검출기가 부착된 Waters 사의 150 V 기종을 사용하여 폴리스티렌 표준시료의 유니버설보정 커브를 만든 후 중합된 고분자를 용해시킨 후 측정하였다. 촉매의 구조를 확인하기 위해서 270 MHz Jeol 핵자기공명기(NMR)이나 300 MHz Bruker 핵자기공명기(NMR)를 이용하여 CDCl_3 용매에 녹여 스펙트럼을 얻었다. 담지 촉매의 담지량은 ICP(Inductively Coupled Plasma) 분광법으로 Zr 양을 측정하여 알아냈다. 실리카 표면의 하이드록실기 양은 J. J. Fripiat와 J. Uytterhoeven이 Journal of Physical Chemistry, 66, 800 (1962)에 발표한 방법대로 MeMgI로 적정하여 구하였다.

a) 알록시 실란기를 가진 촉매의 합성

2245422

200 m 일구 플라스크에 9-헥센-1-올 10.36 g과 파라톨루엔솔포닐클로라이드 24.11 g와 디에틸에테르 200 m를 넣어 잘 섞는다. 이 플라스크를 약 -10°C 저온조에 담가 온도를 낮추고 잘 분쇄된 고온 가루의 수산화칼륨 353.5 g을 이 온도에서 약 10분에 걸쳐 천천히 집어 넣는다. $-15^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$ 에서 약 30분 교반한다. 그 후 이 용액을 찬 얼음을 200 m에 놓는다. 에테르층을 분별 깔때기로 모은 후 여기에 무수 황산 마그네슘을 넣어 수분을 제거한다. 여과하여 황산 마그네슘을 제거하고 용액을 200 m 쉬랭크 플라스크에 담아 강암회전 층류기로 에테르를 제거하여 무색의 점액질 화합물을 얻는다. 이 화합물이 있는 쉬랭크 플라스크에 무수 THF 120 ml를 넣는다. 얼음 저온조에 이 플라스크를 담그고 NaCp (2 M, THF) 62 ml를 주사기로 넣는다. 얼음 저온조를 치우고 상온에서 약 3~5시간 교반한다. 이것을 1 분별 깔대기에 놓고 물 200 m 넣고 헥산 200 m를 넣어 훈합하고 유기층을 모은다. 유기층에 무수 황산 마그네슘을 넣어 약간의 습기를 제거하고 여과하여 황산 마그네슘을 제거한다. 강암회전 층류기로 용매를 다 제거한다. 약간 노란색의 액체 화합물을 얻을 수 있는데 이것을 진공 증류하면 0.2 torr에서 약 55°C 에서 순수한 헥세닐싸이클로펜타디엔 화합물 9.643 g을 얻을 수 있다(수득률 65 %).

250 m 쉬랭크 플라스크에서 위에서 만든 헥세닐싸이클로펜타디엔 9.643 g과 무수 THF 100 m를 넣는다. 이것을 아세톤-드라이아이스 저온조로 -78°C 까지 온도를 내린 후 교반하면서 주사기로 n-부틸리튬 (2.5 M, 헥산용액) 26 ml를 천천히 넣어준다. 서서히 상온까지 올리고 상온에서 방새 교반한다. Inorganic Synthesis 1982, vol. 21, 135에 기술된 방법대로 ZrCl_4 화합물로부터 만든 ZrCl_4 (THF)₂ 12.26 g을 드라이 박스에서 정량하여 500 m 쉬랭크 플라스크에 넣고 드라이 박스에서 꺼낸 후 여기에 무수 툴루엔 200 m를 넣는다. 위에서 방새 돌린 THF 용액을 상온에서 공기 접촉 없이 ZrCl_4 (THF)₂가 들어 있는 툴루엔 용액과 혼합한다. 온도를 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 로 하여 이 혼합물을 3일간 교반한다. 온도를 40°C 까지 낮춘 후 진공으로 모든 용매를 제거한다. 무수 헥산 20 m를 넣고 약간 가열하여 생성물을 녹이고 뜨거운 상태에서 공기 접촉없이 여과한다. 여과한 용액을 진공 펌프로 다시 헥산을 제거하면 흰색 고체의 원하는 화합물을 얻을 수 있다. 수득률 65 %이다.

^1H NMR 분석 (300 MHz, CDCl_3) : 6.27 (2 H, t, $J=2.6\text{ Hz}$), 6.18 (2 H, t, $J=2.6\text{ Hz}$), 5.77 (1 H, ddt, $J=7.5\text{ Hz}$), 2.1~2.0 (2 H, t, $J=7.5\text{ Hz}$), 2.1~2.2 (2 H, m), 1.6~1.3 (4 H, m);

^{13}C NMR 분석 (CDCl_3) : 138.6, 134.9, 116.7, 114.5, 112.2, 33.4, 30.1, 30.0, 28.5.

2245422

위에서 합성한 $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 1.28 g을 드라이 박스에서 정량하여 100 m 쉬랭크 플라스크에 넣는다. 드라이 박스에서 꺼낸 후 툴루엔 5 m를 넣고 교반하면서 클로로디에틸실란 1.2 m를 넣는다. H_2PtCl_6 0.1소프로판 용액 (0.1 M) 20 m를 넣고 하루 동안 상온에서 교반한다. 모든 용매를 진공펌프로 제거하고 헥산 100 m를 넣어 약간 가열하여 생성물이 잘 용해되게 한다. 뜨거운 상태에서 여과하고 여과한 용액을 냉장고에 넣어 하루간 방지하면 흰색 결정을 얻을 수 있다(수득률 90 %).

^1H NMR 분석 (500 MHz, CDCl_3) : 6.27 (2 H, t, $J=2.4\text{ Hz}$), 6.18 (2 H, t, $J=2.4\text{ Hz}$), 2.60 (2 H, t, $J=7.5\text{ Hz}$), 1.7~1.45 (2 H, m), 1.45~1.1 (4 H, m), 0.85~0.75 (2 H, m), 0.37 (6 H, s);

^{13}C NMR 분석 (CDCl_3) : 134.9, 116.6, 112.2, 32.5, 30.3, 30.0, 22.8, 18.8, 1.6.

2245422

위에서 제조한 $[\text{Cl}(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_6\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 화합물 1.63 g에 트리에틸오르토포르메이트 4.7 m를 넣어 잘 교반하고 여기에 무수 AlCl_3 약 1 mg를 넣으면 기체가 발생하며 반응이 진행된다. 약 2시간 뒤면 기체 발생이 멈춘다. 진공 펌프로 휘발성 있는 물질을 모두 제거한 후 30 m 헥산을 넣어 녹인다. 여과한 후 진공 펌프로

노른 흥배를 새기어 낸 노른성의 고체 와일드(수분 1.60 g, 95 %)이 드러난다.

¹H NMR 분석 (300 MHz, CDCl₃) : 6.27 (2H, t, J=2.7 Hz), 6.18 (2H, t, J=2.7 Hz), 3.62 (2 H, q, J=7.2 Hz), 2.60 (2 H, t, J=7.5 Hz) 1.7-1.2(16 H, m), 1.16 (3 H, t, J=7.2 Hz), 0.65-0.45 (2 H, m) 0.06 (6 H, s);

¹³C NMR 분석 (CDCl₃) : 135.1, 116.6, 112.3, 58.1, 112.3, 58.1, 33.1, 30.2, 30.2, 29.0, 23.1, 18.5, 16.3, 0.37.

b) 실리카 건조

수정 용기에 Grace Davison 948 실리카 2.0 g을 정량하여 담고 Lindberg 사에서 제조한 퍼니스에서 넣은 후 온도를 상온에서 분당 7 °C씩 올려 800 °C까지 올리고 이 온도에서 21시간 식힌다. 같은 방법으로 200 °C, 400 °C, 600 °C에서 실리카를 건조한다.

c) 담지 촉매 건조

b)에서 건조된 실리카를 드라이 박스에서 쉬랭크 플라스크로 옮겨 밀봉하여 꺼낸다. [(EtO)(Me)₂Si-(CH₂)₆C₅H₄]₂ZrCl₂ 촉매를 헥산에 녹인 용액 (농도 : 37 mg/m)을 만들고 이 용액 3.6 ml (2.0 mmol) 와 헥산 30 ml를 넣는다. 이 슬러리를 18 시간 동안 리플럭스한다. 헥신을 진공 강압으로 증류하여 제거하고 이 담지 촉매를 속실리에 추출 장치를 이용하여 툴루엔을 용매로 사용하여 2일간 추출하여 고유 결합에 의해 담지되지 않은 촉매를 모두 제거한다. 표 2에서 건조 온도에 따른 담지량을 볼 수 있다.

d) 중합

c)에서 제조된 담지 촉매 100 mg을 드라이 박스에서 정량하여 유리 반응기에 담은 후 반응기를 밀봉하여 드라이 박스에서 꺼낸다. 이 반응기에 정제한 헥산 200 ml를 넣고 Akzo사에서 제조한 험탄에 녹아 있는 알루미녹산 MMAO-3 (6. % Al) 2.0 m를 넣는다. 80 °C 항온조에서 5분간 교반한 후 에틸렌을 40 psig의 압력하에 주입한다. 이 온도 압력에서 1시간 동안 중합한다. 반응기에 에탄올 5 ml를 넣어 반응을 종결한다. 필터하고 80 °C 진공 오븐에서 건조하여 폴리머를 얻었다. 시리카 건조 온도에 따른 폴리머의 양, 활성도, 폴리머의 분자량, 분자량 분포를 표 1에 볼 수 있다.

발명의 효과

표 1는 실리카의 건조온도와 하이드록실기 양과의 관계 및 이 때 얻어진 담지 촉매의 담지량 및 활성도와 이 담지 촉매로 얻어진 폴리머의 분자량 및 분자량 분포를 보여준다.

【표 1】

건조온도 (°C)	OH 양 mmol/g	담지량 Zr %	폴리머양 g	활성도 K _{DP} E/Zr · h	분자량 M _w	분자량분포 M _w /M _n
200	11.8	1.1	6.7	0.56	324500	3.37
400	0.85	1.1	8.7	0.73	328000	0.63
600	0.54	0.98	13.6	1.2	192000	2.79
800	0.35	0.85	13.7	1.5	189000	2.64

건조 온도가 높을수록 예상대로 하이드록실기 양이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 표면의 하이드록실기 양이 줄수록 담지량도 약간 감소하나 큰 영향이 없는 것은 하이드록실기와의 반응에 의해서 촉매가 담지 될 수 있으나 반응성이 큰 실록산기와의 반응에 의해서도 담지가 가능함을 보여 주는 결과이다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이 하이드록실기의 양이 적을수록 얻어진 중합체의 양이 많아지고 금속당 활성도가 증가하는 것은 하이드록실기와 반응하여 담자된 촉매는 예상한 대로 부반응들에 의해 많은 부분이 활성을 띠지 않는다는 것을 의미하고 반대로 실록산기에 의해 담지 된 것은 부반응이 적어 대부분 활성을 보이는 것을 보여주고 있다. 하이드록실기가 적을수록 메탈로센 촉매의 고유한 성질인 좁은 분자량 분포를 보이는 것도 실록산기에 의해 담지된 촉매는 원하는 모양대로 불어 있으나 하이드록실기에 의해 담자된 촉매는 부반응에 의해 촉매가 다양한 형태로 변해 있음을 시사한다. 즉 표 1과 도 1은 본 발명의 중요한 특징인 하이드록실기가 적고 반응성이 큰 실록산기를 가지고 있는 담체를 이용하여 알록시 실란기를 가지고 있는 메탈로센 촉매를 담지할 때 기존의 하이드록실기를 이용할 때 보다 활성도와 분자량 분포에서 장점이 있음을 보여 주는 것이다. 특히 하이드록실기의 양이 우수하여 293815에서 제한한 0.5 mmol/g 이하일 때 금속당 활성도가 극대화되고 M_w/M_n이 최저값을 보여줄 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 600 °C 이상에서 건조시켜 표면에 반응성이 큰 실록산기를 가지고 있는 실리카를 알록시 실란기를 가진 메탈로센 촉매와 반응시켜 실리카에 담자된 메탈로센 촉매를 제조하는 방법.

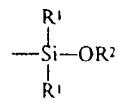
청구항 2. 올레핀을 중합하는 방법에 있어서,

600 °C 이상에서 건조시켜 표면에 반응성이 큰 실록산기를 가지고 있는 실리카를 알록시 실란기를 가진 메탈로센 촉매와 반응시켜 얻어진 담지 촉매를 사용함을 특징으로 하는 올레핀 중합 방법.

청구항 3. 제 2항에 있어서,

하기 일반식 2 또는 일반식 3으로 나타내어지는 메탈로센 화합물의 R^1, R^2, B 중의 수소 라디칼이 적어도 하나 이상 하기 일반식 1로 나타내어지는 라디칼로 치환된 화합물과 표면에 반응성이 큰 실록산기를 가지고 있는 담체를 반응시켜 얻은 화합물을 담지 촉매로 하고 일반식 4로 나타내어지는 화합물을 조촉매로 사용하여

일반식 1

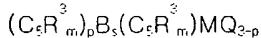


여기서,

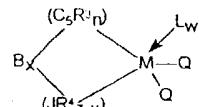
R^1 은 수소 라디칼, 탄소수 1에서 20개로 구성된 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼, 또는 할로겐 라디칼, 탄소수 1~20개로 구성된 알콕시 라디칼이고,

R^2 은 탄소수 1에서 20개로 구성된 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼이며;

일반식 2



일반식 3



여기서,

M 은 IVb 전이금속이고,

(C_5R_{10}) 과 (C_5R_{10}) 은 각각의 R^3 이 같거나 다른 수소 라디칼, 탄소수 1~20개로 이루어진 알킬 라디칼, 알케닐 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼, 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이거나 또는 이웃하는 두 탄소원자가 하이드로카빌 라디칼에 의해 연결되어 4~8각의 고리를 만든 싸이클로펜타디에닐 또는 치환된 싸이클로펜타디에닐 리간드이고,

B 는 탄소사슬 1~4개로 구성된 알킬렌 라디칼, 디알킬실리콘 또는 게르마늄, 알킬 포스핀 또는 아민으로 구성된 두 개의 싸이클로펜타디에닐 리간드 또는 싸이클로펜타디에닐 리간드와 JR^4z-y 를 공유 결합에 의해 묶어 주는 다리이고,

R^4 는 수소 라디칼, 탄소수 1~20개로 이루어진 알킬 라디칼, 알켄닐 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼이고,

J 는 VA족 원소이거나 VIA족 원소이고,

Q 는 각각 같거나 다른 할로겐 라디칼이거나, 탄소수 1~20개로 이루어진 알킬 라디칼, 알켄닐 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼이거나 또는 탄소수 1~20개로 구성된 알킬리덴 라디칼이고,

L 은 루이스 영기이고,

s 는 0이거나 1이고 p 는 0, 1 또는 2이고,

p 가 0이면 s 는 0이어야 하고, s 가 1일 때 m 은 40이어야 하고, s 가 0이면 m 은 50이고,

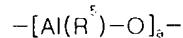
z 는 J 의 원자가수로 VA족 원소에 대해서는 3이고 VIA족 원소에 대해서는 2이고,

x 는 0이거나 1이고,

x 가 0이면 n 은 50이고 y 는 1이고 w 는 0보다 크고,

s 가 1이면 n 은 40이고 y 는 20이고 w 는 0이며;

일반식 4



여기서,

R^5 는 할로겐 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고 각각의 R^5 가 같거나 다를 수 있으며, a 는 20이상의 정수이며, 이 화합물은 선형, 원형 또는 망사형으로 존재 가능하다.

청구항 4. 제 3항에 있어서,

상기 일반식 2로 나타내어지는 화합물의 R^1 및 B 가 상기 일반식 1의 라디칼로 치환된 화합물인 방법.

청구항 5. 제 4항에 있어서,

상기 일반식 2로 나타내어지는 화합물이 s 는 0, p 는 1인 화합물인 방법.

청구항 6. 제 2항에 있어서,

하기 일반식 2 또는 일반식 3으로 나타내어지는 메탈로센 화합물 중 R^3 , R^4 , B 중의 수소 라디칼이 적어도 하나 이상 하기 일반식 1과 같은 라디칼로 치환된 화합물과 표면에 반응성이 큰 실록산기를 가지고 있는 담체를 반응시켜 얻은 화합물 담지 촉매로 하고 일반식 5로 나타내어지는 화합물을 조촉매로 사용하여 올레핀을 중합하는 방법:

도면1

